

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282055

(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-083153

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.2002

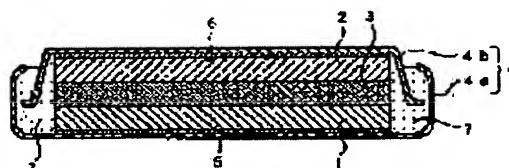
(72)Inventor : INOUE TAKAO
YANAGIDA KATSUISA
NAKANISHI NAOYA
FUNABASHI ATSUHIRO
NOMA TOSHIYUKI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-aqueous electrolyte secondary battery which is excellent in preservation characteristics or electricity charging/discharging cycle characteristics, by which decomposition of the non-aqueous electrolyte at the time of the electricity charging/discharging, at the time of preservation in the charge state, or the like, is suppressed, while high cell capacity is obtained even if lithium-manganese complex oxide is used for a positive electrode active material.

SOLUTION: Concerning the non-aqueous electrolyte secondary battery equipped with a positive electrode 1, a negative electrode 2, and the non-aqueous electrolyte in which a solute is dissolved in a solvent, lithium-nickel complex oxide and/or a mixture of lithium-cobalt complex oxide, and lithium-manganese complex oxide are used as the positive electrode active material in the positive electrode, and a phosphate compound, and an ether or an ester compound which has a phenyl group substituted by halogen are contained in the non-aqueous electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-282055

(P 2 0 0 3 - 2 8 2 0 5 5 A)

(43) 公開日 平成15年10月3日 (2003. 10. 3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/58		H01M 4/58	5H029
4/02		4/02	C 5H050
10/40		10/40	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-83153 (P 2002-83153)

(22) 出願日 平成14年3月25日 (2002. 3. 25)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 井上 尊夫

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 柳田 勝功

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100087572

弁理士 松川 克明

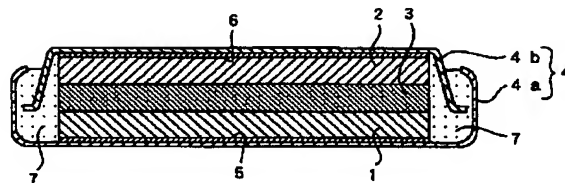
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極活物質にリチウム・マンガン複合酸化物を用いた場合にも高い電池容量が得られると共に、充放電時や充電状態での保存時等において非水電解液が分解するのが抑制されて、保存特性や充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極1と、負極2と、溶媒に溶質が溶解された非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、正極における正極活物質に、リチウム・ニッケル複合酸化物及び／又はリチウム・コバルト複合酸化物と、リチウム・マンガン複合酸化物との混合物を用いると共に、非水電解液に、リン酸エステル化合物と、ハロゲン置換フェニル基を有するエーテル又はエステル化合物とを含有させた。

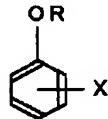


【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、溶媒に溶質が溶解された非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、上記の正極における正極活物質に、組成式 $LiNi_1M1_aO_2$ （式中、M1は、B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Inから選択される少なくとも1種類の元素であり、 $0 < a \leq 1$ の条件を満たす。）で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物及び／又は組成式 $LiCo_1M2_bO_2$ （式中、M2は、B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Inから選択される少なくとも1種類の元素であり、 $0 < b \leq 1$ の条件を満たす。）で表されるリチウム・コバルト複合酸化物と、リチウム・マンガン複合酸化物との混合物を用いると共に、上記の非水電解液中に、リン酸エステル化合物と、ハロゲン置換フェニル基を有するエーテル又はエステル化合物とを含有させたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 請求項1に記載した非水電解液二次電池において、上記の非水電解液に含有させるハロゲン置換フェニル基を有するエーテル又はエステル化合物が、下記の化1に示すハロゲン置換フェニル基を有するエーテル又はエステル化合物であることを特徴とする非水電解液二次電池。

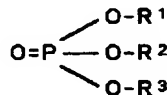
【化1】



（式中、Rはアルキル基又はOと結合してエステルを構成する基であり、Xはハロゲン基である。）

【請求項3】 請求項1又は2に記載した非水電解液二次電池において、上記の非水電解液に含有させるリン酸エステル化合物が、下記の化2に示すリン酸エステル化合物であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【化2】



（式中、 $R^1 \sim R^3$ は炭素数が1～6のアルキル基を示し、 $R^1 \sim R^3$ は同一であっても異なってもよく、また $R^1 \sim R^3$ の少なくとも一つはメチル基である。）

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項に記載した非水電解液二次電池において、上記の非水電解液に含有させるリン酸エステル化合物が、リン酸トリメチルであることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項5】 請求項1～4の何れか1項に記載した非水電解液二次電池において、上記の非水電解液に、さら

に炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルが含有されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池に係り、正極に用いる正極活物質と非水電解液とを改善し、高い電池容量が得られるようにすると共に、充放電時や充電状態での保存時等において非水電解液が分解するのを抑制するようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、高出力、高エネルギー密度の新型二次電池の一つとして、電解液に非水電解液を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力の非水電解液二次電池が利用されるようになった。

【0003】 ここで、このような非水電解液二次電池においては、その正極における正極活物質として、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能なリチウム・遷移金属複合酸化物が用いられており、一般には、 $LiCoO_2$ 等のリチウム・コバルト複合酸化物や、 $LiNiO_2$ 等のリチウム・ニッケル複合酸化物が利用されている。

【0004】 しかし、リチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・ニッケル複合酸化物は、原料となるコバルトやニッケルが高価であるため、近年においては、正極活物質に他のリチウム・遷移金属複合酸化物を用いることが検討され、安価で資源の埋蔵量が豊富なマンガンを用いた $LiMn_2O_4$ 等のリチウム・マンガン複合酸化物を用いることが検討されるようになった。

【0005】 ここで、正極活物質にリチウム・マンガン複合酸化物を用いた場合、リチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・ニッケル複合酸化物を用いた場合に比べて、非水電解液二次電池の電池容量が小さくなるという問題があり、またこの非水電解液二次電池の充放電電圧が高くなり、充放電時や充電状態での保存時等において非水電解液が分解して、保存特性や充放電サイクル特性等が悪くなるという問題があった。

【0006】 このため、近年においては、特開平11-238512号公報に示されるように、マンガン酸化物やリチウム・マンガン複合酸化物からなる正極活物質を用いた正極にピリジン基を有する高分子化合物を含有させて、正極活物質が劣化するのを抑制するようにしたものや、特許第3024636号公報に示されるように、正極活物質にリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合させたものを用い、正極活物質や電解液が劣化するのを抑制するようにしたものや、特開平11-233140号公報に示されるように、正極活物質にマンガン酸化物やリチウム・マンガン複合酸化物を用いると共に、非水電解液にリン酸エステル化合物を含有させ、正極活物質や電解液が劣化するのを抑制するようにしたものが提案されている。

【0007】しかし、これらの公報に示されるものにおいても、リチウム・マンガン複合酸化物を用いた非水電解液二次電池における容量を十分に向上させたり、充放電時や充電状態での保存時等において非水電解液が分解するのを十分に抑制することができないという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極における正極活物質にリチウム・マンガン複合酸化物を用いた場合における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、高い電池容量が得られると共に、充放電時や充電状態での保存時等において非水電解液が分解するのが抑制されて、保存特性や充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明における非水電解液二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、負極と、溶媒に溶質が溶解された非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、上記の正極における正極活物質に、組成式 $\text{LiNi}_x\text{M1}_{1-x}\text{O}_2$ (式中、M1は、B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In から選択される少なくとも1種類の元素であり、 $0 < x \leq 1$ の条件を満たす。) で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物及び/又は組成式 $\text{LiCo}_x\text{M2}_{1-x}\text{O}_2$ (式中、M2は、B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In から選択される少なくとも1種類の元素であり、 $0 < x \leq 1$ の条件を満たす。) で表されるリチウム・コバルト複合酸化物と、リチウム・マンガン複合酸化物との混合物を用いると共に、上記の非水電解液に、リン酸エステル化合物と、ハロゲン置換フェニル基を有するエーテル又はエステル化合物とを含有させるようにしたのである。

【0010】そして、この発明における非水電解液二次電池のように、正極における正極活物質に、上記のようなリチウム・ニッケル複合酸化物及び/又はリチウム・コバルト複合酸化物と、リチウム・マンガン複合酸化物との混合物を用いると、正極活物質にリチウム・マンガン複合酸化物だけを用了した場合に比べて容量が増加し、高い電池容量の非水電解液二次電池が得られるようになると共に、この非水電解液二次電池の充放電電圧が、リチウム・マンガン複合酸化物だけを用了場合よりも低くなって、充放電時や充電状態での保存時等において非水電解液が分解するのが抑制され、非水電解液二次電池における保存特性や充放電サイクル特性が向上する。

【0011】また、正極活物質に上記のような混合物を用いた場合においても、リチウム・ニッケル複合酸化物やリチウム・コバルト複合酸化物を用いた場合に比べ

て、充放電電圧が高くなるが、上記のように非水電解液に、リン酸エステル化合物と、ハロゲン置換フェニル基を有するエーテル又はエステル化合物とを含有させているため、充放電時や充電状態での保存時等において非水電解液が分解するのが一層抑制され、非水電解液二次電池における保存特性や充放電サイクル特性がさらに向上する。

【0012】ここで、正極活物質に用いる上記のリチウム・ニッケル複合酸化物やリチウム・コバルト複合酸化物としては、この非水電解液二次電池における負荷特性や保存特性をさらに向上させるため、そのBET比表面積が $0.2 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、その平均粒径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲のものをを用いることが好ましい。

【0013】また、この非水電解液二次電池における放電電圧領域を広くすると共に、負荷特性をさらに向上させるためには、上記のリチウム・ニッケル複合酸化物として、組成式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{M3}_{1-x-y}\text{O}_2$ (式中、M3は、B, Mg, Al, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In から選択される少なくとも1種類の元素であり、 $0 < x \leq 1$ 、 $0.1 < y \leq 1$ の条件を満たす。) で表されるものをを用いることが好ましく、特に、M3が、Al, Mg, Cr, Co から選択される少なくとも1種類の元素であることがより好ましく、更に $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ を用いることが特に好ましい。

【0014】また、正極活物質に用いる上記のリチウム・マンガン複合酸化物としては、充放電時や充電状態での保存時等に非水電解液が分解されるのを一層抑制するため、結晶構造がスピネル構造のものであって、その平均粒径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲のものをを用いることが好ましく、特に、組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_y\text{M4}_z\text{O}_4$ (式中、M4は、B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In, Cr から選択される少なくとも1種類の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 1$ の条件を満たす。) で表されるものをを用いることが好ましい。

【0015】さらに、上記の正極活物質の特性を高めるためには、リチウム・ニッケル複合酸化物及び/又はリチウム・コバルト複合酸化物と、リチウム・マンガン複合酸化物とを、 $20:80 \sim 80:20$ の範囲の重量比になるように混合させることが好ましい。

【0016】また、この発明において使用する非水電解液は、上記のように溶媒に溶質が溶解され、これにリン酸エステル化合物とハロゲン置換フェニル基を有するエーテル又はエステル化合物が含有されているものであればよく、使用する溶媒や溶質については特に限定されない。

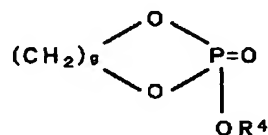
【0017】ここで、上記の非水電解液に含有させるハロゲン置換フェニル基を有するエーテル又はエステル化合物としては、前記の化1に示すようなものをを用いるこ

とができ、具体的には、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、4-フルオロフェニルアセテート等を用いることができ、特に、3-フルオロアニソールを用いることが好ましい。

【0018】また、上記の非水電解液に含有させるリン酸エステル化合物としては、前記の化2に示すような鎖状リン酸エステルや、下記に示すような環状リン酸エステルを使用することができ、これらを併用することも可能であり、具体的にはトリメチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジエチルホスフェート等を用いることができる。

【0019】

【化3】



(式中、 $-(CH_2)_g-$ は直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 g は2~8の整数である。)

【0020】また、この発明の非水電解液二次電池における容量維持率を向上させるためには、上記の非水電解液に、さらに炭素の二重結合を有する不飽和環状エステル、特に炭素の二重結合を有する不飽和環状炭酸エステルを含有させることが好ましく、例えば、ビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、4,5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-エチル-5-メチルビニレンカーボネート、4-エチル-5-プロピルビニレンカーボネート等が挙げられ、特にビニレンカーボネートを含有させることが好ましい。

【0021】また、このように非水電解液に炭素の二重結合を有する不飽和環状エステルを含有させるにあたっては、非水電解液二次電池における放電特性を高めるため、非水電解液中における上記の不飽和環状エステルの割合を1~7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0022】また、この発明において、上記の非水電解液に用いる溶媒としては、従来より一般に使用されている公知の溶媒を使用することができ、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステルや、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン

等のエーテル類や、アセトニトリル等のニトリル類や、ジメチルホルムアミド等のアミド類等を使用することができ、これらを単独又は複数組み合わせ使用することができる。

【0023】また、上記の非水電解液において、溶媒に溶解させる溶質としても、従来より一般に使用されている公知の溶質を使用することができ、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(C_2F_5)_2SO_2$ (C_2F_5 、 SO_2) (式中、 l 及び m は1以上の整数である。)、 $LiC(C_2F_5)_3SO_2$ (C_2F_5 、 SO_2) (C_2F_5 、 SO_2) (式中、 p 、 q 、 r は1以上の整数である。)等を使用することができ、これらを単独又は複数組み合わせ使用することができる。なお、このような溶質を溶媒に溶解させるにあたっては、その濃度が0.1~1.5Mの範囲、好ましくは0.5~1.5Mの範囲になるようにする。

【0024】また、この発明における非水電解液二次電池においては、その負極を構成する材料として、従来より使用されている公知の負極材料を用いることができ、例えば、金属リチウムやリチウム合金の他に、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料を用いることができる。

【0025】

【実施例】以下、この発明の非水電解液二次電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例の非水電解液二次電池においては、正極活物質にリチウム・マンガン複合酸化物を用いた場合においても、高い電池容量が得られるようになると共に、充電状態での保存時等において非水電解液が分解するのが抑制されて、非水電解液二次電池における保存特性が向上することを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における非水電解液二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0026】(実施例1) 実施例1においては、下記のようにして作製した正極と負極と非水電解液とを用い、図1に示すような扁平なコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

【0027】[正極の作製] 正極活物質として、 $Li_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ からなるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と、 $Li_{1.15}Mn_{1.15}O_4$ からなるリチウム・マンガン複合酸化物とを、1:1の重量比で混合させたものを用いた。

【0028】そして、このような混合物からなる正極活物質と、導電剤の炭素と、結着剤のポリフッ化ビニリデンとを、95:5:5の重量比で混合させ、これにN-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーを調製した。そして、このスラリーを厚みが20μmのアルミニウム箔の片面にドクターブレード法によって塗布し、これを

乾燥させて圧延させた後、直径が20mmの円板状に切り抜いて正極を作製した。

【0029】〔負極の作製〕所定厚みになった金属リチウムの圧延板を直径が20mmの円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0030】〔非水電解液の作製〕エチレンカーボネート(EC)と、ジエチルカーボネート(DEC)と、リン酸エステル化合物のリン酸トリメチル(TMP)とを、40:50:10の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質として六フッ化リン酸リチウム LiPF_6 を1 10 モル/リットルの割合で溶解させた後、これにハロゲン置換フェニル基を有するエーテル化合物の3-フルオロアニソール(3-F A)の濃度が1重量%となるように添加させて非水電解液を作製した。

【0031】〔電池の作製〕電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記の正極1を正極集電体5に取り付けると共に上記の負極2を負極集電体6に取り付け、イオン透過性のポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータ3に上記の非水電解液を含浸させ、このセパレータ3を上記の正極1と負極2との間に介在させて、 20 これらを正極缶4aと負極缶4bとで形成される電池ケース4内に収容させ、正極集電体5を介して正極1を正極缶4aに接続させる一方、負極集電体6を介して負極2を負極缶4bに接続させ、この正極缶4aと負極缶4bとを絶縁パッキン7によって電気的に絶縁させて、実施例1の非水電解液二次電池を作製した。なお、この非水電解液二次電池においては、金属リチウムを用いた負極2の容量を上記の正極2の容量よりも大きくした。

【0032】〔比較例1〕比較例1においては、上記の実施例1における非水電解液の作製において、エチレン 30 カーボネート(EC)と、ジエチルカーボネート(DEC)と、リン酸エステル化合物のリン酸トリメチル(TMP)とを、40:50:10の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解させただけの非水電解液を用い、ハロゲン置換フェニル基を有するエーテル化合物の3-フルオロアニソール(3-F A)を添加させないようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例1の非水電解液二次電池を作製した。

【0033】〔比較例2〕比較例2においては、上記の実施例1における正極の作製において、正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ からなるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物だけを使用し、 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ からなるリチウム・マンガン複合酸化物を混合させないようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例2の非水電解液二次電池を作製した。

【0034】〔比較例3〕比較例3においては、上記の実施例1における正極の作製において、正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ からなるリチウ 50

ム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物だけを使用し、 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ からなるリチウム・マンガン複合酸化物を混合させないようにすると共に、実施例1における非水電解液の作製において、エチレンカーボネート(EC)と、ジエチルカーボネート(DEC)と、リン酸エステル化合物のリン酸トリメチル(TMP)とを、40:50:10の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解させただけの非水電解液を用い、ハロゲン置換フェニル基を有するエーテル化合物の3-フルオロアニソール(3-F A)を添加させないようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例3の非水電解液二次電池を作製した。

【0035】〔比較例4〕比較例4においては、上記の実施例1における正極の作製において、正極活物質として、 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ からなるリチウム・マンガン複合酸化物だけを使用し、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ からなるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物を混合させないようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例4の非水電解液二次電池を作製した。

【0036】〔比較例5〕比較例5においては、上記の実施例1における正極の作製において、正極活物質として、 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ からなるリチウム・マンガン複合酸化物だけを使用し、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ からなるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物を混合させないようにすると共に、実施例1における非水電解液の作製において、エチレンカーボネート(EC)と、ジエチルカーボネート(DEC)と、リン酸エステル化合物のリン酸トリメチル(TMP)とを、40:50:10の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解させただけの非水電解液を用い、ハロゲン置換フェニル基を有するエーテル化合物の3-フルオロアニソール(3-F A)を添加させないようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例5の非水電解液二次電池を作製した。

【0037】そして、上記のようにして作製した実施例1及び比較例1～5の各非水電解液二次電池を、それぞれ25℃の室温条件で、電流密度0.75mA/cm²の定電流で4.3Vまで充電させた後、電流密度0.75mA/cm²の定電流で3.0Vまで放電させ、各非水電解液二次電池における正極活物質1g当たりの放電容量Y1(mAh/g)を測定し、その結果を下記の表1に示した。

【0038】次に、上記の各非水電解液二次電池を、それぞれ25℃の室温条件で、電流密度0.75mA/cm²の定電流で、上記のそれぞれの放電容量Y1(mAh/g)の20%の容量Y2(mAh/g)、すなわち充電深度(SOC)が20%になるまで充電した後、各

非水電解液二次電池を 45℃ の恒温槽内において 10 日間保存し、その後、各非水電解液二次電池を取り出し、25℃ の室温条件で、電流密度 0.75 mA/cm² の定電流で 3.0 V まで放電させて、保存後における各正極活物質 1 g 当たりの放電容量 Y3 (mAh/g) を測定し、下記の式に基づいて、保存による自己放電率

(%) を算出し、その結果を下記の表 1 に示した。

$$【0039】 \text{自己放電率} (\%) = (Y2 - Y3) / Y2 \times 100$$

【0040】

【表 1】

	正極活物質	非水電解液	Y1 (mAh/g)	自己放電率 (%)
実施例 1	LiNi _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O ₂ Li _{1.15} Mn _{1.85} O ₄	EC+DEC+ TMP+3-FA	130	10
比較例 1	LiNi _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O ₂ Li _{1.15} Mn _{1.85} O ₄	EC+DEC+ TMP	130	30
比較例 2	LiNi _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O ₂	EC+DEC+ TMP+3-FA	160	65
比較例 3	LiNi _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O ₂	EC+DEC+ TMP	160	70
比較例 4	Li _{1.15} Mn _{1.85} O ₄	EC+DEC+ TMP+3-FA	105	70
比較例 5	Li _{1.15} Mn _{1.85} O ₄	EC+DEC+ TMP	105	80

【0041】この結果、LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂ からなるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と、Li_{1.15}Mn_{1.85}O₄ からなるリチウム・マンガン複合酸化物とを混合させた正極活物質を用いた実施例 1 及び比較例 1 の非水電解液二次電池は、正極活物質に LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂ からなるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物だけを
30 用いた比較例 2, 3 の非水電解液二次電池に比べて、上記の放電容量 Y1 が少なくなっていたが、正極活物質に Li_{1.15}Mn_{1.85}O₄ からなるリチウム・マンガン複合酸化物だけを
用いた比較例 4, 5 の非水電解液二次電池に比べて、上記の放電容量 Y1 が高くなっており、またこれらの比較例 2~5 の非水電解液二次電池に比べると、保存による自己放電率が著しく低くなっていた。

【0042】また、実施例 1 の非水電解液二次電池と比較例 1 の非水電解液二次電池とを比較した場合、非水電解液にハロゲン置換フェニル基を有するエーテル化合物の 3-フルオロアニソール (3-FA) を添加させた実施例 1 の非水電解液二次電池は、3-フルオロアニソール (3-FA) を添加させていない比較例 1 の非水電解液二次電池に比べて、保存による自己放電率がさらに低くなっていた。

【0043】(実施例 2) 実施例 2 においては、下記のようにして作製した正極と負極と非水電解液とを用い、図 2 に示すような直径が 18 mm、長さが 650 mm になった円筒型で、容量が約 1.5 Ah になった非水電

液二次電池を作製した。

【0044】[正極の作製] 正極活物質として、LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂ からなるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と、Li_{1.15}Mn_{1.85}O₄ からなるリチウム・マンガン複合酸化物とを、1:1 の重量比で混合させたものを用いた。

【0045】そして、このような混合物からなる正極活物質と、導電剤の炭素と、結着剤のポリフッ化ビニリデンとを、95:5:5 の重量比で混合させ、これに N-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーを調製した。そして、このスラリーを厚みが 20 μm のアルミニウム箔の両面にドクターブレード法によって塗布し、これを乾燥させ、圧延させて正極を作製した。

【0046】[負極の作製] 負極活物質に天然黒鉛粉末を用い、この天然黒鉛粉末と結着剤のポリフッ化ビニリデンとを 95:5 の重量比で混合させ、これに N-メチル-2-ピロリドンを加え混練してスラリーを調製し、このスラリーを厚みが 20 μm の銅箔の両面にドクターブレード法によって塗布し、これを乾燥させ、圧延させて負極を作製した。

【0047】[非水電解液の作製] エチレンカーボネート (EC) と、ジエチルカーボネート (DEC) と、リン酸エステル化合物のリン酸トリメチル (TMP) とを、40:50:10 の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質として LiPF₆ を 1 モル/リットルの割合で溶解させた後、これに濃度が 1 重量% になるようにハロ

ゲン置換フェニル基を有するエーテル化合物の 3-フルオロアニソール (3-F A) を添加させると共に、濃度が 3 重量% になるようにビニレンカーボネート (V C) を添加させて非水電解液を作製した。

【0048】〔電池の作製〕電池を作製するにあたっては、図 2 に示すように、上記のようにして作製した正極 11 と負極 12 との間に、セパレータ 13 としてリチウムイオン透過性のポリプロピレン微多孔膜を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶 14 内に収容させた後、この電池缶 14 内に上記のようにして作製した非水電解液を注液して封ロし、正極 11 を正極リード 15 を介して正極外部端子 16 に接続させると共に負極 12 を負極リード 17 を介して電池缶 14 に接続させ、正極外部端子 16 と電池缶 14 とを絶縁パッキン 18 により電氣的に分離させて、実施例 2 の非水電解液二次電池を作製した。

【0049】(実施例 3) 実施例 3 においては、上記の実施例 2 における非水電解液の作製において、エチレンカーボネート (E C) と、ジエチルカーボネート (D E C) と、リン酸エステル化合物のリン酸トリメチル (T M P) とを、40:50:10 の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質として L i P F₆ を 1 モル/リットルの割合で溶解させ、これに濃度が 1 重量% になるようにハロゲン置換フェニル基を有するエーテル化合物の 3-フ

ルオロアニソール (3-F A) を添加させただけの非水電解液を用い、ビニレンカーボネート (V C) を添加させないようにし、それ以外は、上記の実施例 2 の場合と同様にして、実施例 3 の非水電解液二次電池を作製した。

【0050】そして、上記の実施例 2, 3 の各非水電解液二次電池を、それぞれ 25℃ の室温条件で、500 mA の定電流で 4.2 V まで充電させた後、500 mA の定電流で 3.0 V まで放電させて、各非水電解液二次電池における放電容量 Q1 (mA h) を測定した。

【0051】次いで、上記の各非水電解液二次電池をそれぞれ 25℃ の室温条件で、500 mA の定電流で 4.2 V まで充電させた後、各非水電解液二次電池を 45℃ の恒温槽内において 10 日間保存し、その後、各非水電解液二次電池を取り出し、25℃ の室温条件で、500 mA の定電流で 3.0 V まで放電させ、500 mA の定電流で 4.2 V まで充電させた後、500 mA の定電流で 3.0 V まで放電させて、保存後における放電容量 Q2 (mA h) を測定し、下記の式に基づいて、保存後の容量維持率 (%) を算出し、その結果を下記の表 2 に示した。

【0052】容量維持率 (%) = $Q2 / Q1 \times 100$

【0053】

【表 2】

正極活物質: $LiNi_{0.4}Co_{0.5}Mn_{0.1}O_2 + Li_{1.15}Mn_{1.85}O_4$		
	非水電解液	容量維持率 (%)
実施例 2	E C + D E C + T M P + 3-F A + V C	95
実施例 3	E C + D E C + T M P + 3-F A	90

【0054】この結果、非水電解液にさらにビニレンカーボネート (V C) を添加させた実施例 2 の非水電解液二次電池は、非水電解液にビニレンカーボネート (V C) を添加させなかった実施例 3 の非水電解液二次電池に比べて、保存後の容量維持率が向上していた。

【0055】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における非水電解液二次電池においては、正極における正極活物質に、前記のようなリチウム・ニッケル複合酸化物及び/又はリチウム・コバルト複合酸化物と、リチウム・マンガン複合酸化物との混合物を用いるようにしたため、正極活物質にリチウム・マンガン複合酸化物だけを用いた場合に比べて容量が増加し、高い電池容量の非水電解液二次電池が得られるようになると共に、この非水電解液二次電池の充放電電圧が、リチウム・マンガン複合酸化物を単独で用いる場合よりも低くなって、充放電時や充電状態での保存時等において非水電解液が分解するものが抑制され、非水電解液二次電池における保存特性や充

放電サイクル特性が向上した。

【0056】さらに、この発明における非水電解液二次電池においては、非水電解液に、リン酸エステル化合物と、ハロゲン置換フェニル基を有するエーテル又はエステル化合物とを含有させるようにしたため、充放電時や充電状態での保存時等において非水電解液が分解するものが一層抑制され、非水電解液二次電池における保存特性や充放電サイクル特性がさらに向上した。

【図面の簡単な説明】

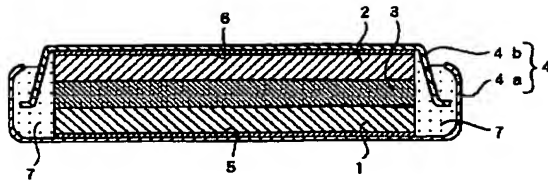
【図 1】この発明の実施例 1 及び比較例 1~5 において作製した非水電解液二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

【図 2】この発明の実施例 2, 3 において作製した非水電解液二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

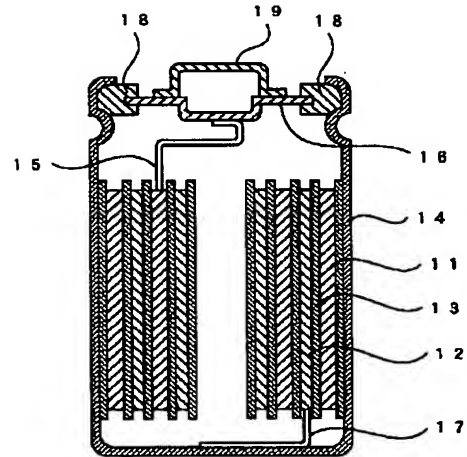
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 中西 直哉
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 船橋 淳浩
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AJ07 AK03 AK18
AL06 AL07 AL12 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ03
CJ08 DJ16 HJ02
5H050 AA07 AA09 AA13 BA16 BA17
CA08 CA09 CA29 CB07 CB08
CB11 CB12 FA17 GA10 HA02